

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **04-074690**

(43)Date of publication of application : **10.03.1992**

(51)Int.Cl.

B41M 5/26
G11B 7/24

(21)Application number : **02-188221**

(71)Applicant : **RICOH CO LTD**

(22)Date of filing : **17.07.1990**

(72)Inventor : **UMEHARA MASAOKI**

(54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical information recording medium suitable for recording with a laser beam of a specific wavelength by a method wherein an organic dye contains a cyanine dye, and an optical information recording layer has a specific range of spectral absorption peak.

CONSTITUTION: An absorption maximum wavelength of a methanol solution of a typical dye used for a recording layer, e.g. a cyanine dye, is 425nm. This dye is a material which can reflect a light per in a single layer form. The cyanine dye absorbs and reflects a light in the range of 400 - 500nm. In this manner, a large-capacity and low-cost optical information recording medium can be produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-74690

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月10日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24

A 7215-5D
8305-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光情報記録媒体

⑮ 特 願 平2-188221

⑯ 出 願 平2(1990)7月17日

⑰ 発 明 者 梅 原 正 彬

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑱ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 友 松 英 爾

明 細 書

1. 発明の名称

光情報記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に、直接または下引層を介して有機色素を主成分とする光情報記録層を設けてなる光情報記録媒体において、前記有機色素がシアニン色素を含み、かつ前記光情報記録層の分光吸収ピークが400~500nmの間にあることを特徴とする光情報記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、光情報記録媒体に関する。

〔従来技術〕

これまで提案されている光情報記録媒体には次のようなタイプのものがある。

- (a) 低融点金属薄膜を記録層に用いたもの。
- (b) 反射膜と有機光吸収層の2層構造型記録層としたもの。
- (c) 高反射率の有機色素膜を記録層に用いたもの。

の。

上記(a)のタイプの記録媒体は低融点金属のTe等を主成分とした薄膜により記録層を構成したもので、穴あけ型と、結晶-アモルファスの相転移に伴う反射率変化を利用した相変化型がある。このタイプの記録媒体は保存安定性が悪く、穴あけ型のは分解能が低く記録密度があがらず、また相変化型のは製造条件が難しくコストが高くなるという欠点がある。

上記(b)のタイプの記録媒体は金属の反射膜上に有機光吸収層をコーティングにより設け、該有機光吸収層にレーザ光を照射して窪みを作り、情報の記録を行うものである。このタイプの記録媒体は、記録層が金属反射膜上に有機吸収層を積層した2層構造となっているため製造が面倒であり、また光や熱によって変形又は変質しない金属の反射層を持つため基板側からの記録・再生が難しいという欠点がある。

上記(c)のタイプの記録媒体は基板上に反射率の高い有機色素薄膜を記録層として設けたも

のである。有機色素薄膜は融点、分解温度が高く、熱伝導率も低いので高感度、高C/N比、高信頼性が期待でき、また膜形成がコーティングにより可能なため量産性が良く、低コスト化が期待できる等の利点がある。

しかしながら、(c)のタイプのものも記録密度が記録再生に用いられる光の波長に大きく支配され、大体記録再生波長と同程度のサイズの記録ピットの記録再生が限界とされている。したがって、現在光源として使用されている半導体レーザーの波長が800nmであるため最小記録ピットは0.8μm程度が限界となっている。

ところが、近年磁気ディスクの技術向上により光ディスクの大容量高密度という特徴がうすれつつある。

そこで、光ディスクの特徴を生かすためには、記録再生波長を短くして最小記録ピットをさらに小さくしなければならない。近年これらに用いられる短波長レーザーの開発が盛んに進められており、ガスレーザーの小型化、半導体レ-

ザーと非線形光学素子との組合せによるブルーレーザー、また半導体レーザーそのものの短波長化がはかられている。このような短い波長の光源、例えば400nmの光を用いれば、0.4μmの記録ピットが可能になり、記録密度は従来の4倍にすることが理論的には可能である。

ところが現実には、前記400nm程度のレーザー光に適した光情報記録層をもつ光情報記録媒体として満足すべきものは存在しない。

〔目的〕

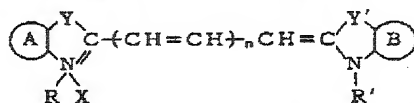
本発明の目的は、波長が400~500nmのレーザー光で記録するのに適した光情報記録媒体を提供するにある。

〔構成〕

本発明は、基板上に、直接または下引層を介して有機色素を主成分とする光情報記録層を設けてなる光情報記録媒体において、前記有機色素がシアニン色素を含み、かつ前記光情報記録層の分光吸収ピークが400~500nmの間にあることを特徴とする光情報記録媒体に関する。

色 素

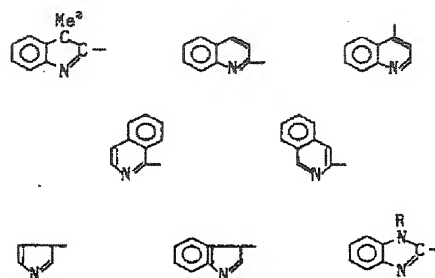
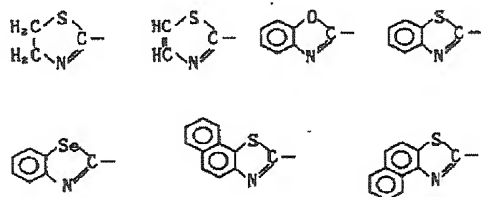
記録層に用いる本発明のシアニン色素は一般に次のような構造を持つものである。



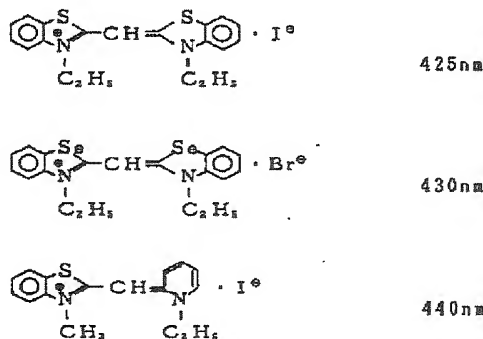
式中、Y, Y'はO, S, Se, N-R'', C(R₁, R₂)よりなる群から選ばれ、R, R', R'', R₁, R₂はいずれもアルキル基、XはCl, Br, I, C₆H₅よりなる群から選ばれ、
 (A), (B)は置換または非置換芳香族基であり、nは0, 1, 2または3である。

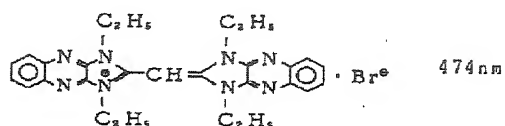
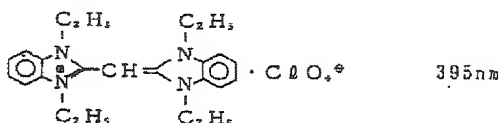
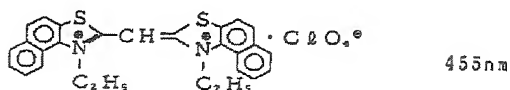
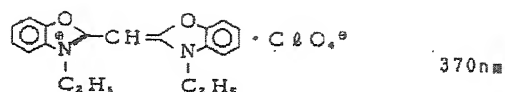
特に

$\begin{array}{c} \text{Y} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{A} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ -, 又は $\begin{array}{c} \text{Y}' \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ -の主な例を以下に示す。



以下に代表的な色素の構造式とそのメタノール溶液の吸収極大波長を示す。





この色素は、それ自体単層で光反射を示す材料であり、400～500nmに吸収、反射を示すようなシアニン色素であるため大容量で、かつ低コストな光情報記録媒体を形成できる。

マー樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、天然高分子、シリコン、液状ゴムなどの種々の高分子物質及びシランカップリング剤などを用いることができ、(b)及び(c)の目的に対しては上記高分子材料以外に無機化合物、例えば SiO_2 、 MgF_2 、 SiO 、 TiO_2 、 ZnO 、 TiN 、 SiN など、金属または半金属、例えば Zn 、 Cu 、 S 、 Ni 、 Cr 、 Ge 、 Se 、 Au 、 Ag 、 Al などを用いることができる。(d)の目的に対しては金属、例えば Al 、 Ag 、 Te 等や金属光沢を有する有機薄膜、例えばメチン染料、キサンテン系色素等を用いることができる。(e)、(f)の目的に対しては紫外線硬化樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂等を用いることができる。

保護層

保護層は、(a)光反射吸収層をその傷、ホコリ、汚れ等から保護する、(b)光反射吸収層の保存安定性の向上、(c)反射率の向上等を目的として使用される。これらの目的に対しては、前記下引き層に示した材料を用いることができ

基板

基板の必要特性としては基板側より記録再生を行う場合のみ使用レーザー光に対して透明でなければならない。記録層側から行う場合は透明である必要はない。基板材料としては例えばポリエステル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミドなどのプラスチック、ガラス、セラミックあるいは金属などを用いることができる。

なお、基板の表面にはトラッキング用の案内溝や案内ピット、さらにアドレス信号などのプレフォーマットが形成されていてもよい。

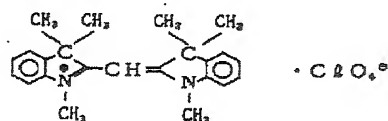
下引き層

下引き層は(a)接着性の向上、(b)水又はガスなどのバリアー、(c)記録層の保存安定性の向上及び(d)反射率の向上、(e)溶剤からの基板の保護、(f)案内溝、案内ピット、プレフォーマットの形成などを目的として使用される。(a)の目的に対しては高分子材料、例えばアイオノ

る。また無機材料として SiO 、 SiO_2 なども用いることができ、有機材料として、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリスチレン、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂、セルロース、脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、天然ゴム、スチレン-ブタジエン樹脂、クロロブレンゴム、ワックス、アルキッド樹脂、乾性油、ロジン等の熱軟化性、熱溶融性樹脂も用いることができる。

本発明において、前記下引き層及び保護層には、記録層の場合と同様に、安定剤、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤等を含有させることができる。

厚さ1mmの表面硬化処理をしたアクリル板(商品名、アクリレートAR 三菱レーヨン)に下記構造の、シアニン色素をエチレンジクロライドに適量溶解し、スピンコートした。



このようにして得た色素膜の分光吸収および分光反射スペクトル（光学濃度と5°正反射率）を第1図に示す。光学濃度のピークは430nm、分光反射率のピークは480nmであった。上記溶液の濃度やスピンコートの回転数を変えて、いろいろな膜厚のサンプルを作成し、同様に分光スペクトルをとり430nmにおける光学濃度に対して、480nmにおける透過率（T：%）、光吸収率（A：%）、光反射率（R：%）の関係を示した（第2図）。●印は反射率測定値、○印は透過率測定値で、○印と●印の差が吸収率となり、縦軸に平行な同一線上でのT+A+Rは100%となる。染料層の膜厚を直接測ることは困難であるため、同一濃度の溶液から層形成をする場合、光学濃度の大小から相対的に膜厚を読みとることができる。

〔実施例〕

実施例1

厚さ1.15mmのポリメチルメタクリレート基板に接着性付与の前処理をし、以下の処法の光重合

止して、光情報記録媒体を作成した。上記光情報記録媒体をアルゴンレーザーの発振波長458nmの光を用いて4.0mWのパワーで記録した。記録条件は以下の通りである。

線速度、 2.1m/秒

記録周波数、 2 MHz

ピックアップレンズNA 0.5

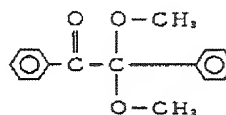
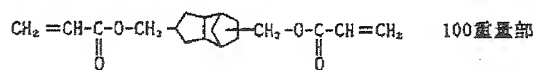
このように記録した光情報記録媒体をレーザー顕微鏡で観察したところ約1μm間隔にきれいなピットが観察された。さらに、上記記録に用いた装置でパワーを0.2mWの連続光にして再生を行ったところ、バンド幅30KHzで49dBのC/Nを得た。この結果からすると従来の780nmの半導体レーザーで1.6μmピッチで1.6μm間隔で記録していたものに比較して、2.1倍の記録密度が達成できることが明らかとなった。

実施例2

実施例1において、案内溝付基板をポリカーボネートの成形基板に変えシアニン色素を、下記のものに変え、溶媒をメチルセルソルフ、エ

成樹脂組成物を用いてトラックピッチ1.2μmの渦巻状の案内溝を転写した。

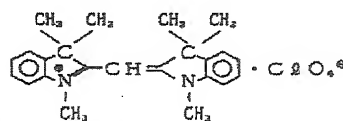
光重合組成物



3重量部

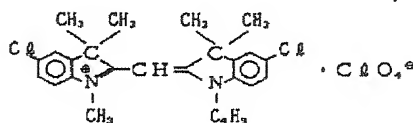
これを案内溝付基板と称する。

上記案内溝付基板（φ130）に下記色素のエチレンジクロライドの0.5wt%溶液を作成し、



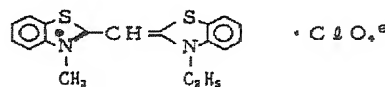
濃度が430nmで、0.55になるようにスピンコートした。これをエアーサンドイッチタイプに封

ジレンジクロライド、イソプロピルアルコールの混合溶媒に変えた以外は実施例1と同様にし、同様の結果を得た。



実施例3

実施例1において、シアニン色素を、下記のものに変えた以外は同様にして、C/Nが46dBの光ディスクを得た。



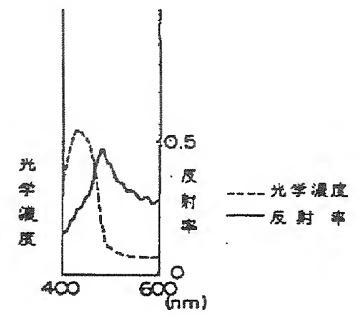
〔効果〕

本発明により、記録密度を4倍以上向上させることができ、その結果、静止画のみでなく、大容量を必要とする動画の記録も可能となった。

4. 図面の簡単な説明

第1図はシアニン色素の分光吸収反射スペクトルを、第2図は反射率、透過率の膜厚依存性を示す。

第1図



特許出願人 株式会社 リ コ ー
代 理 人 弁 理 士 友 松 英 爾



第2図

